



TITLE:

固体プロトニクスに基づく物性化学の展開

AUTHOR(S):

北川, 宏

CITATION:

北川, 宏. 固体プロトニクスに基づく物性化学の展開. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2013, 2012: 91-92

ISSUE DATE:

2013-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/173965>

RIGHT:

固体プロトンクスに基づく物性化学の展開

Progress in property chemistry on solid state protonics

理学研究科 北川 宏

背景と目的

プロトン伝導体は燃料電池やセンサーに利用されており、特に燃料電池の能力を大きく左右するために近年盛んに研究されている。我々は新たなプロトン伝導体として配位高分子に着目した。配位高分子は結晶性の細孔を有し、多様な細孔サイズ・細孔形状をとるため、主にガスの分離などへの応用が期待されている。

図は、我々の合成した新規配位高分子である。糖は多価のアルコールであるため、糖を利用した多座配位子 mtpm を合成し (図 1a)、これと銅イオンとから配位高分子

[Cu^{II}(mtpm)Cl₂] を得た (図 1 b, c)。配位子 mtpm は中性であるため、配位高分子は全体でカチオン性になる。興味深いことに、[Cu^{II}(mtpm)Cl₂]の塩化物イオンは、ClO₄⁻、BF₄⁻、PhSO₃⁻、Tosylate といったイオンと可逆にイオン交換する一方、BPh₄⁻のような大きなイオンは取り込まないという、選択性が現れることがわかった。さらに、酸化還元挙動を調べると、のように、可逆な還元波が観測された。このピークは、[Cu^{II}(mtpm)Cl₂]の銅イオンが電子を受け取り、それに伴ってカウンターイオンが出入りすることを示す。電気的にイオンを吸脱着させることが出来るということは、イオンを選択的に分けることが可能となると期待される。最近他の銅イオンを用いた配位高分子でも同様のイオン吸着・放出挙動を観測しており、この減少を利用したイオン交換性配位高分子の構築の可能性が示唆されている。

本研究においては、この配位高分子の

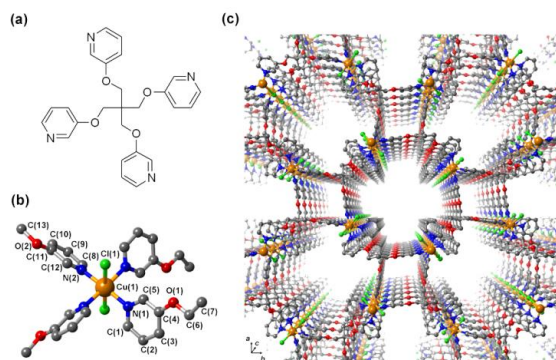


図1 (a) 配位子 mtpm の化学構造。(b) 配位高分子[Cu^{II}(mtpm)Cl₂]の結晶構造中における銅イオンの配位様式。(c) [Cu^{II}(mtpm)Cl₂]の結晶構造の鳥瞰図。

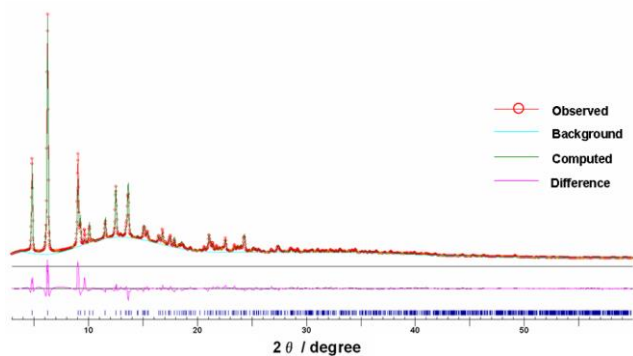


図2 MIL-53 の粉末 XRD パターンと Rietveld 解析によるフィッティングの結果。

構造決定を目指した。

結果と考察

Materials Studio の Reflex Plus を用い、Spring-8 で測定した粉末 XRD パターンからの解析を行った。サンプルとしては既に結晶構造が報告されている、MIL-53 を用いた。

比較のため、EXPO2000 を用い、結晶構造解析を行った。

検討の結果、Materials Studio を用いた場合、バックグラウンド除去、ピーク検出および Indexing においては、他のソフトより信頼性の高い結果を返した。一方、Reflex Plus における Rietveld 解析を行った場合、解析結果が安定せず、骨格のベンゼン環が想定構造から大きくずれ、また架橋酸素の位置などもリーズナブルな位置で安定することはなかった。そのため細孔内に取り込まれている水分子の位置決定には至らなかった。

それに対し EXPO2000 は、Ab-initio の構造決定法であるにもかかわらず、骨格構造が明瞭に決定できた上、残渣ピークを水としてアサインすることで、水分子の位置および水素結合ネットワークについても決定することが出来た。このことは EXPO が優れた構造解析アルゴリズムであることを示している。

参考論文

Selective Separation of Water, Methanol and Ethanol by a Porous Coordination Polymer Built with a Flexible Tetrahedral Ligand

A. Shigematsu, T. Yamada, H. Kitagawa

J. Am. Chem. Soc., **134**, 13145-13147 (2012)

Wide Control of Proton Conductivity in Porous Coordination Polymers

A. Shigematsu, T. Yamada, H. Kitagawa

J. Am. Chem. Soc., **133**, 2034-2036 (2011).

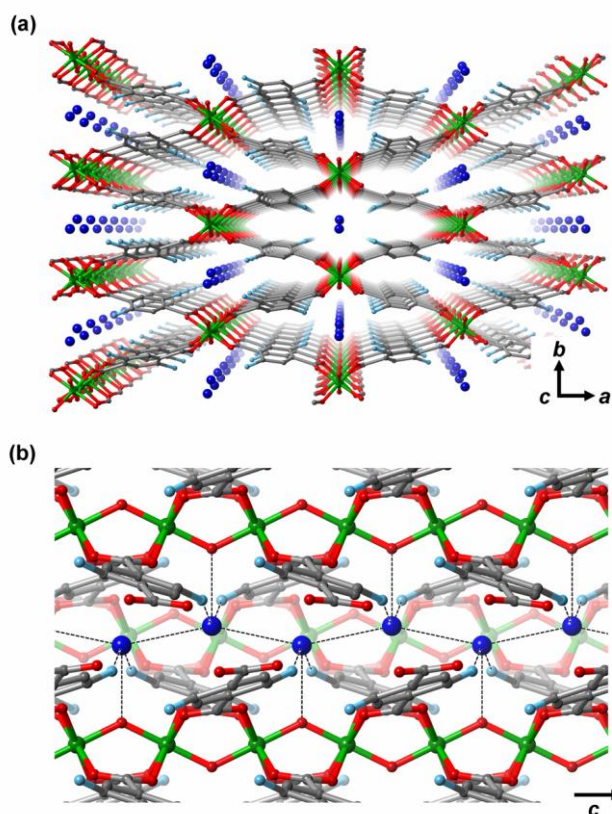


図3 EXPO2000 による Rietveld 解析による MIL-53 の結晶構造。(a) c 軸投影図。(b) a 軸投影図。